



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08F 8/30, A61L 15/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/43720</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>2. September 1999 (02.09.99)</b></p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/01188</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>24. Februar 1999 (24.02.99)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>198.07.992.3      26. Februar 1998 (26.02.98)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>FUNK, Rüdiger [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 15, D-65527 Niedermhausen (DE). FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE). RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinäckerstrasse 6, D-60384 Frankfurt am Main (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE]; Deutelbacher Strasse 2, D-63637 Jossgrund-Oberndorf (DE). ENGELHARDT, Fritz [DE/US]; 131 Harbour Watch Drive, Chesapeake, VA 23320 (US). DANIEL, Thomas [DE/US]; 4161 Prindle Court #204, Chesapeake, VA 23321 (US).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/01188</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>24. Februar 1999 (24.02.99)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>198.07.992.3      26. Februar 1998 (26.02.98)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>FUNK, Rüdiger [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 15, D-65527 Niedermhausen (DE). FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE). RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinäckerstrasse 6, D-60384 Frankfurt am Main (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE]; Deutelbacher Strasse 2, D-63637 Jossgrund-Oberndorf (DE). ENGELHARDT, Fritz [DE/US]; 131 Harbour Watch Drive, Chesapeake, VA 23320 (US). DANIEL, Thomas [DE/US]; 4161 Prindle Court #204, Chesapeake, VA 23321 (US).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/01188</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>24. Februar 1999 (24.02.99)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: <b>198.07.992.3      26. Februar 1998 (26.02.98)      DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>FUNK, Rüdiger [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 15, D-65527 Niedermhausen (DE). FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE). RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinäckerstrasse 6, D-60384 Frankfurt am Main (DE). WEISMANTEL, Matthias [DE/DE]; Deutelbacher Strasse 2, D-63637 Jossgrund-Oberndorf (DE). ENGELHARDT, Fritz [DE/US]; 131 Harbour Watch Drive, Chesapeake, VA 23320 (US). DANIEL, Thomas [DE/US]; 4161 Prindle Court #204, Chesapeake, VA 23321 (US).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: <b>METHOD FOR CROSS-LINKING HYDROGELS WITH BIS- AND POLY-2-OXAZOLIDINONES</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>VERFAHREN ZUR VERNETZUNG VON HYDROGELEN MIT BIS- UND POLY-2-OXAZOLIDINONEN</b></p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> <p style="margin-left: 600px;">(I)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for surface subsequent cross-linking of water absorbing polymers. The invention is characterized in that the polymers are treated with a surface subsequent cross-linking solution and are subsequently cross-linked and dried during or after treatment by increasing the temperature. The invention is additionally characterized in that the cross-linking agent contains a bis-2-oxazolidinone or a poly-2-oxazolidinone which is dissolved in an inert solvent and which comprises structural units of general formula (I), wherein R<sup>1</sup> is a branched or unbranched C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylene, a branched or unbranched C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-alkenylene, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkylene, phenylene, naphthylene, anthracenylene, phenylene substituted with hydrocarbons, naphthylene or anthracenylene or another substituted or non-substituted C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arylene radical; R<sup>2</sup> is a branched or unbranched C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylene, and; n is a whole number from 1 to 50. In addition, the cross-linking agent can also contain a mixture of bis-2-oxazolidinones and poly-2-oxazolidinones dissolved in an inert solvent.</p>				

### (57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein Bis-2-Oxazolidinon oder ein Poly-2-Oxazolidinon, enthaltend Struktureinheiten der allgemeinen Formel (1), worin R<sup>1</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylen, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen, Phenylen, Naphthylen, Anthracenylen, mit Kohlenwasserstoffen substituiertes Phenylen, Naphthylen oder Anthracenylen oder ein anderer substituierter oder unsubstituierter C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylenrest, R<sup>2</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen und n eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeuten, oder ein Gemisch von Bis-2-Oxazolidinonen und Poly-2-Oxazolidinonen gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# Verfahren zur Vernetzung von Hydrogelen mit Bis- und Poly-2-oxazolidinonen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogelen durch Einpolymerisieren von Bis- und Poly-2-oxazolidinonen.

10

Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether,

15

vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Hydrogele werden als wäßrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygiene-

20

artikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z.B. Rewet in der Windel und AUL, werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in wäßriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenen und abgesiebten Polymerpartikel.

25

Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie Phosphonsäurediglycidylester, Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine, wobei die genannten Verbindungen auch in Mischungen untereinander verwendet werden können (siehe beispielsweise EP-A-0 083 022, EP-A-0 543 303 und EP-A-0 530 438). Als Vernetzer geeignete Polyamidoamine sind insbesondere in der EP-A-0 349 935 beschrieben.

35

40

Ein wesentlicher Nachteil dieser Vernetzer ist deren hohe Reaktivität. Diese ist zwar, was den chemischen Umsatz betrifft, erwünscht, birgt aber ein höheres toxikologisches Potential. Die Verarbeitung derartiger Vernetzer im Produktionsbetrieb erfordert besondere Schutzvorkehrungen, um den Anforderungen der geltenden Sicherheitsbestimmungen und der Arbeitsplatzhygiene gerecht zu

45

werden. Darüber hinaus erscheint die Verwendung derartig modifizierter Polymere in Hygieneartikeln bedenklich.

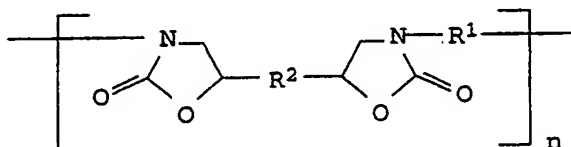
Als Vernetzer sind auch polyfunktionelle Alkohole bekannt.  
 5 Beispielsweise lehren EP-A-0 372 981, US-A-4 666 983 sowie US-A-5 385 983 die Verwendung von hydrophilen Polyalkoholen bzw. die Verwendung von Polyhydroxytensiden. Die Reaktion wird hier-  
 nach bei Temperaturen von 120-250°C durchgeführt. Das Verfahren  
 hat den Nachteil, daß die zur Vernetzung führende Veresterungs-  
 10 reaktion selbst bei diesen Temperaturen nur relativ langsam abläuft.

Somit bestand die Aufgabe darin, unter Verwendung relativ  
 reaktionsträger, aber dennoch mit Carboxylgruppen reaktions-  
 15 fähiger Verbindungen eine im Vergleich zum Stand der Technik ebenso gute oder bessere Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung zu erreichen. Diese Aufgabe war so zu lösen, daß die Reaktionszeit  
 möglichst kurz und die Reaktionstemperatur möglichst niedrig  
 sind. Im Idealfall sollten dieselben Reaktionsbedingungen herr-  
 20 schen wie bei der Verwendung von hochreaktiven Epoxiden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Bis- und Poly-2-Oxa-  
 zolidinone hervorragend zur Lösung dieser Aufgabe geeignet sind.  
 Insbesondere kann die Reaktivität dieser Vernetzer durch Zugabe  
 25 von anorganischen oder organischen sauren Katalysatoren gesteigert werden. Als Katalysatoren geeignet sind die bekannten anorganischen Mineralsäuren, deren saure Salze mit Alkalimetallen  
 oder Ammonium, sowie deren Anhydride. Geeignete organische  
 Katalysatoren sind die bekannten Carbonsäuren, Sulfonsäuren sowie  
 30 Aminosäuren.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächennach-  
 vernetzung wasserabsorbierender Polymere, dadurch gekennzeichnet,  
 daß die Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung be-  
 35 handelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperatur-  
 erhöhung nachvernetzt und getrocknet werden, dadurch gekenn-  
 zeichnet, daß der Vernetzer ein Bis-2-Oxazolidinon oder ein  
 Poly-2-Oxazolidinon, enthaltend Struktureinheiten der allgemeinen  
 Formel

40



(1),

45

worin

R<sup>1</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylen, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen, Phenylen, Naphthylen, Anthracenylen, mit Kohlenwasserstoffen substituiertes Phenylen, Naphthylen oder Anthracenylen oder  
5 ein anderer substituierter oder unsubstituierter C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylenrest,

R<sup>2</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen und

10 n eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeuten,

oder ein Gemisch von Bis-2-Oxazolidinonen und Poly-2-Oxazolidinonen gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

15 Steht R<sup>1</sup> für einen Alkylen- oder Alkenylenrest, so bedeutet es vorzugsweise einen solchen Rest mit einer Kettenlänge von 3 bis 12, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. R<sup>2</sup> bedeutet vorzugsweise einen Alkylenrest mit einer Kettenlänge von 3 bis 12, insbesondere 5 bis 10 Kohlenstoffatomen.

20

Endständige Struktureinheiten der Formel 1 sind endgruppenverschlossen. Als Endgruppe kann jeder Rest verwendet werden, der in die Bis-2-Oxazolidinone oder Poly-2-Oxazolidinone eingeführt werden kann, und der an diesen Verbindungen chemisch stabil ist. Ge-

25 eignete Reste, mit denen die Struktureinheiten der Formel 1 endgruppenverschlossen werden können, sind beispielsweise Wasserstoff, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, mit Kohlenwasserstoffen substituiertes Phenyl, Naphthyl oder  
30 Anthracenyl oder ein anderer substituierter oder unsubstituierter C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylrest.

Bevorzugt enthalten die Poly-2-oxazolidinone n Bis-2-oxazolidinoneinheiten.

35

n bedeutet vorzugsweise eine Zahl zwischen 1 und 10, besonders bevorzugt zwischen 3 und 6. Die Temperatur zur Nachvernetzung beträgt vorzugsweise zwischen 50 und 250°C, insbesondere 50-200°C, speziell zwischen 100-180°C.

40

Zur Beschleunigung der Oberflächennachvernetzungsreaktion kann der Reaktionsmischung ein saurer Katalysator zugesetzt werden. Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren sind alle anorganischen Säuren, deren korrespondierende Anhydride, bzw.

45 organischen Säuren und deren korrespondierende Anhydride verwendbar. Beispiele sind Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure und Toluolsulfonsäure. Ins-

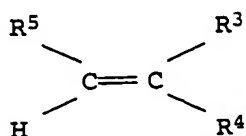
besondere sind auch deren polymere Formen, Anhydride, sowie die sauren Salze, wie sie z.B. bei den mehrwertigen Säuren auftreten, geeignet. Beispiele hierfür sind Boroxid, Schwefeltrioxid, Diphosphorpentaoxid, und Ammoniumdihydrogenphosphat.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß eine Lösung des Oberflächennachvernetzlers auf das trockene Grundpolymerpulver aufgesprüht wird. Im Anschluß an das Aufsprü-
- 10 hen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmischern und Sprühmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mischer, @BEPEX-Mischer, @NAUTA-Mischer, @SHUGGI-Mischer oder @PROCESSALL. Über-
- 15 dies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden. Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie z.B. ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch
- 20 beispielsweise eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die Verweilzeit bei der bevorzugten Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner liegt bei 5 bis 90 Minuten, bevorzugt bei weniger als 30 Minuten, ganz besonders bevorzugt bei weniger als 10 Minuten.
- 25 Als inertes Lösemittel bevorzugt ist Wasser sowie Gemische von Wasser mit einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen. Es können jedoch alle mit Wasser unbegrenzt mischbaren organischen Lösemittel, wie beispielsweise bestimmte Ester und Ketone eingesetzt werden, die nicht selbst unter den Verfahrensbedingungen
- 30 reaktiv sind. Sofern ein Alkohol/Wasser-Gemisch eingesetzt wird, beträgt der Alkoholgehalt dieser Lösung 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-70 Gew.-%, insbesondere 40-60 Gew.-%. Es können alle mit Wasser unbeschränkt mischbaren Alkohole eingesetzt werden sowie Gemische mehrerer Alkohole (z.B. Methanol + Glycerin + Wasser). Besonders bevorzugt ist die Verwendung folgender Alkohole in wäßriger Lösung: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol und besonders bevorzugt 1,2-Propandiol sowie 1,3-Propandiol. Die Oberflächennachvernetzungslösung wird in einem Verhältnis von
- 40 1-20 Gew.-% bezogen auf die Polymermasse eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine Lösungsmenge von 2,5-15 Gew.-% bezüglich Polymer. Der Vernetzer selbst wird dabei in einer Menge von 0,01-1,0 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Polymer verwendet.
- 45 Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannt-

ten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die vernetzende Comonomere enthalten (0,001-10 mol-%), ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein multifunktionseller ethylenisch unge-  
 5 sättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt (wie z.B. Pentaeryt-  
 hritoltriallylether oder Trimethylolpropandiallylether).

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden hydrophilen,  
 10 hochquellfähigen Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)po-  
 lymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf(co)polymere von einem  
 oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropf-  
 grundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wäßrigen  
 Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarde-  
 15 rivate. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispiels-  
 weise beschrieben in US-A-4 286 082, DE-C-27 06 135,  
 US-A-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548,  
 DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289,  
 DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607,  
 20 DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172,  
 DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985,  
 EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774,  
 DE-A-26 12 846, DE-A-40 20 780 EP-A-0 205 674, US-A-5 145 906,  
 EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-A-4 057 521, US-A-4 062 817,  
 25 US-A-4 525 527, US-A-4 295 987, US-A-5 011 892, US-A-4 076 663  
 oder US-A-4 931 497. Der Inhalt der vorstehend genannten Patent-  
 dokumente ist ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offen-  
 barung.

30 Zur Herstellung dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele  
 geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymeri-  
 sationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyl-  
 sulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren  
 Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-  
 35 sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren  
 Salze z.B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz, deren Amide,  
 Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige  
 Ester und Amide. Des weiteren sind wasserlösliche N-Vinylamide  
 oder auch Diallyldimethylammoniumchlorid geeignet. Bevorzugte  
 40 hydrophile Monomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel 2

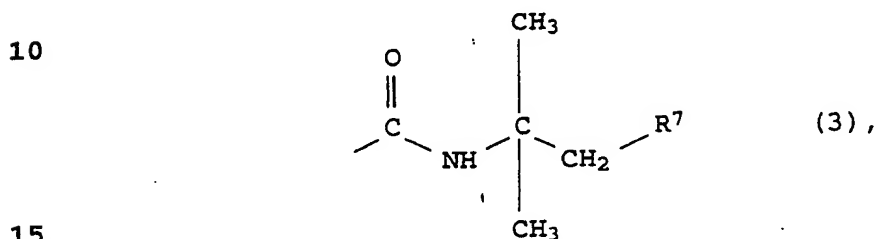


(2),

worin

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

5 R<sup>4</sup> -COOR<sup>6</sup>, eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe, eine mit (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der allgemeinen Formel 3



R<sup>5</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,

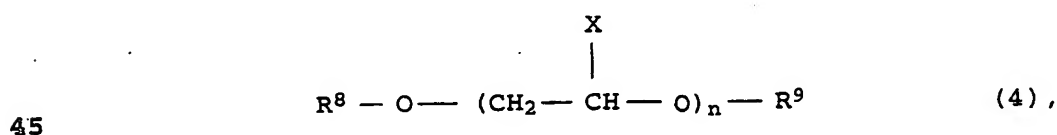
R<sup>6</sup> Wasserstoff, Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl,  
 20 Alkalimetall- oder Ammoniumion und

R<sup>7</sup> eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe oder eine Carboxylgruppe oder Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Gruppen, bedeuten.

25 Beispiele für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol oder n-Butanol. Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Alkalimetall- oder Ammoniumsalze, z.B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumacrylat.

30 Geeignete Pfropfgrundlagen für hydrophile Hydrogele, die durch Pfropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren oder ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke,  
 35 Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die allgemeine  
 40 Formel 4





worin

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acyl,

5

X Wasserstoff oder Methyl und

n

eine ganze Zahl von 1 bis 10 000 bedeuten.

10 R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl oder Phenyl. Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-A-4 931 497, US-A-5 011 892 und US-A-5 041 496 beschriebene Pfropfcopolymere.

15

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt vernetzt, d.h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl-

20 bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z.B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)-acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallyl-

25 ester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylethern als Vernetzer  
30 und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykoldiallylether, Glyceroldi- und triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie alkoxylierte Varianten davon.

35

Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden 15 bis 50 Gew.-%ige  
40 wässrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators, vorzugsweise ohne mechanische Durchmischung, unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert.

45

Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Die Polymerisation kann auch in einer Schutzgas-  
5 atmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden. Solche sind beispielsweise organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxide wie  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit, Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen verwendet werden. Redoxsysteme enthalten als reduzierende Komponente im allgemeinen eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure oder Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren, wie Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Amino-  
15 verbindungen, wie sie in DE-C-13 01 566 beschrieben sind.  
20

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

25

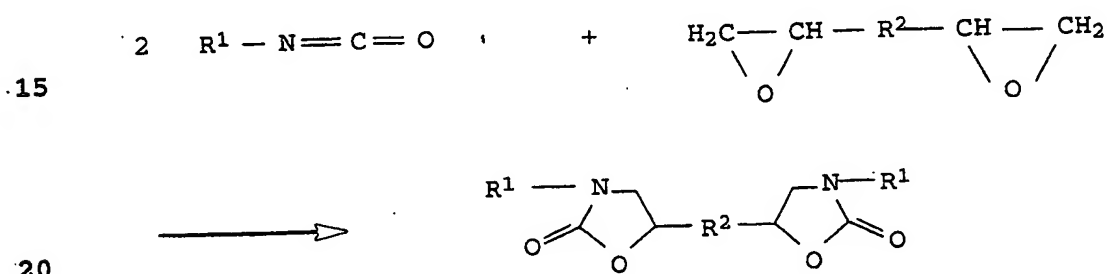
Die erhaltenen Gele werden zu 0-100 mol-% bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, bevorzugt zu 25-100 mol-%, und besonders bevorzugt zu 50-85 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide oder -oxide, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat. Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wäßrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Fleischwolfes, und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden.  
30

Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt unter 10 Gew.-%, bevorzugt unter 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die bevorzugte Partikelgröße des gesiebten Hydrogels  
40  
45

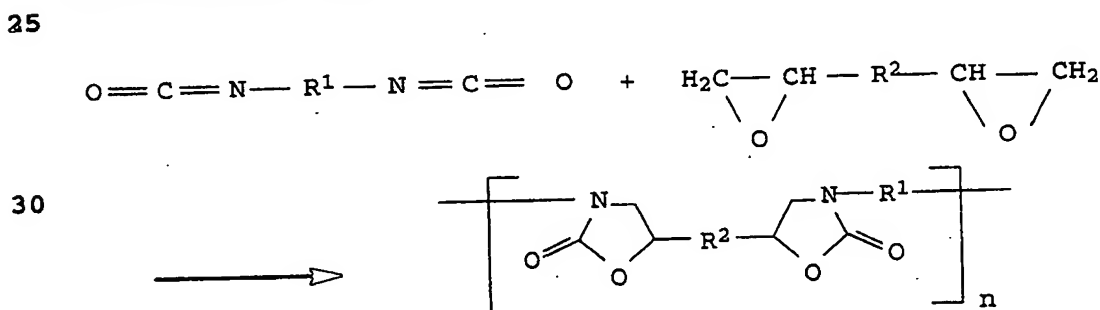
liegt im Bereich 45-1000  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt bei 45-850  $\mu\text{m}$ , und ganz besonders bevorzugt bei 200-850  $\mu\text{m}$ .

Erfindungsgemäß werden zur Vernetzung von acrylathaltigen Polymeren Bis- oder Poly-2-oxazolidinone eingesetzt. Der erfindungsgemäße, neue Vernetzer läßt sich durch die Reaktion von Isocyanaten und Diepoxiden (Bis-2-Oxazolidinone) oder von Diisocyanaten mit Diepoxiden (Poly-2-oxazolidinone) herstellen.

10 Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Bildung von Bis-2-oxazolidinonen lautet:



Die Bildung von Poly-2-oxazolidinonen kann durch die allgemeine Reaktionsgleichung für die Polyaddition beschrieben werden:



35

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  haben die bereits erwähnte Bedeutung. Bei der Herstellung von Poly-2-oxazolidinonen kann dem Reaktionsgemisch eine gewisse Menge an Mono-Isocyanaten zugesetzt werden. Diese bewirken einen Abbruch der Polyaddition, wenn sie eingebaut werden. Die zugesetzte Menge an Mono-Isocyanaten muß dann so bemessen sein, daß sie zur gewünschten Kettenlänge der Poly-2-oxazolidinone führt. Der die Isocyanatgruppe tragende Rest ist dann die Endgruppe. In der Wiederholungseinheit des Polymeren haben sich durch die Polyadditionsreaktion zwei Oxazolidinoneinheiten gebildet wobei  $n$  ganzzahlig und größer als 1 ist. Diese Polyadditionsreaktion verläuft vorzugsweise, aber nicht ausschließlich, in polaren, aprotischen Lösungsmitteln, die weder mit dem Diisocyanat

noch dem Diepoxid bei der vorgegebenen Temperatur reagieren. Aus aliphatischen Diisocyanaten entstehen mit Diepoxiden helle, niedrig-schmelzende Produkte, die z.B. in Dimethylformamid löslich sind. Dagegen ergibt die Reaktion von aromatischen Diisocyanaten  
5 meist dunkelgefärbte, weitgehend unlösliche und hochschmelzende Produkte.

Bei Verwendung aromatischer Diisocyanate ergeben sich meist hochschmelzende und schwerlösliche Produkte, daher wird die  
10 Verwendung von aliphatischen Diisocyanaten mit aliphatischen oder aromatischen Diepoxiden bevorzugt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Produkt hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien, und in Nonwovens.

20 Zur Bestimmung der Güte der Oberflächennachvernetzung wird das getrocknete Hydrogel dann mit den im Stand der Technik bekannten, Testmethoden geprüft, die nachfolgend beschrieben sind:

Methoden:

25

1) Zentrifugenretentionskapazität (CRC):

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Es werden ca. 0.200 g trockenes Hydrogel in  
30 einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm x 60 mm, Dexter 1234T-Papier) und für 30 Minuten in einer 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (Bauknecht WS 130, 1400 U/min, Korbdurchmesser 230 mm) geschleudert. Die Bestimmung der  
35 aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch auswiegen des zentrifugierten Teebeutels. Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des Teebeutels selbst wird ein Blindwert bestimmt (Teebeutel ohne Hydrogel), welcher von der Auswaage (Teebeutel mit gequollenem Hydrogel) abgezogen wird.

40

$$\text{Retention CRC [g/g]} = (\text{Auswaage Teebeutel} - \text{Blindwert} - \text{Einwaage Hydrogel}) \div \text{Einwaage Hydrogel}$$

2) Absorption unter Druck (0,3 / 0,5 / 0,7 psi):

45

Bei der Absorption unter Druck werden 0,900 g trockenen Hydrogels gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meßzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 50 mm, Durchmesser = 60 mm), auf den als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe (Maschenweite 36 micron bzw. 400 mesh) aufgeklebt ist. Über das gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird dann auf ein Filterpapier (S&S 589 Schwarzband, Durchmesser = 90 mm) gestellt, welches auf einer porösen Glasfilterplatte liegt, diese Filterplatte liegt in einer Petrischale (Höhe = 30 mm, Durchmesser = 200 mm), welche soviel 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung enthält, daß der Flüssigkeitsspiegel zu Beginn des Experiments identisch mit der Oberkante der Glasfritte ist. Man läßt das Hydrogel dann für 60 min die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die komplette Zelle mit dem gequollenen Gel von der Filterplatte, und wägt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency under load) wird wie folgt berechnet:

20

$$\text{AUL [g/g]} = (W_b - W_a) / W_s$$

wobei  $W_b$  die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen ist,  
 $W_a$  die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen ist,

25  $W_s$  die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

Die Apparatur besteht aus Messzylinder und Abdeckplatte.

#### Beispiele

30

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen den Effekt der Oberflächennachvernetzung auf die superabsorbierenden Polymere. Wie dem Fachmann bekannt ist, kann diese Nachvernetzung durch die Messung der Zentrifugenretention (CRC) und der Absorption unter Belastung (AUL) bestimmt werden. Bei dieser Oberflächenvernetzung sinkt die CRC typischerweise um 5-10 g/g, während die AUL 0,7 psi um ungefähr 10, die AUL 0,3 psi um mehr auf 20 g/g zunimmt.

#### Beispiel 1

##### 40 Grundpolymer

In einem 40 l-Plastikeimer werden 6,9 kg reine Acrylsäure mit 23 kg Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 45 g Pentaerythritoltriallylether unter Rühren hinzu, und inertisiert den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von ca. 400 mg Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure gestartet. Nach Beendigung der

Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert, und mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 75 mol-% bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure erreicht wird. Das neutralisierte Gel wird dann auf einem Walzentrockner getrocknet, mit einer Stiftmühle gemahlen, und schließlich abgesiebt. Dies ist das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpolymer.

#### Beispiel 1a und 1b

- 10 Das Grundpolymer wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung folgender Zusammensetzung besprüht: 5 % Methanol, 5 % Wasser, 0,20 % Bisoxazolidinon aus Herstellbeispiel 1 - bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird ein Teil des feuchten Produkts bei 170°C für 60 Minuten und der Rest bei 170°C für 15 90 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird bei 850 micron abgesiebt, um Klumpen zu entfernen. Dies Beispiel zeigt, daß bei Verwendung von Bisoxazolidinonen keine Diolkomponente erforderlich ist, um eine Oberflächennachvernetzung zu erreichen.

20

#### Beispiel 2a und 2b

- Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt, wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei 25 so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Bisoxazolidinon aus Herstellbeispiel 2, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 30 bzw. 60 min getrocknet.

30

#### Beispiel 3a und 3b

- Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt, wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei 35 so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Poly-2-oxazolidinon aus Herstellbeispiel 3, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Borsäure. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 bzw. 90 min getrocknet.

40

#### Beispiel 4a und 4b

- Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt, wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei 45 so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Poly-2-oxazolidinon aus Herstellbeispiel 4, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser,

und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 bzw. 90 min getrocknet.

#### Beispiel 5a und 5b

5

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt, wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Poly-2-oxazolidinon aus Herstellbeispiel 5, 5 Gew.-% Propylenglykol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 bzw. 90 min getrocknet.

10

#### Beispiel 6a und 6b

15

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Bisoxazolidinon aus Herstellbeispiel 2, 5 Gew.-% Methanol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Dieses Beispiel zeigt, daß bei Verwendung von Bisoxazolidinonen keine Diolkomponente erforderlich ist, um eine Oberflächennachvernetzung zu erreichen. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 bzw. 90 min getrocknet.

20

#### Beispiel 7a und 7b

Grundpolymer gemäß Beispiel 1 hergestellt, wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Poly-2-oxazolidinon aus Herstellbeispiel 5, 5 Gew.-% Methanol, 5 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Ammoniumdihydrogenphosphat. Dies Beispiel zeigt, daß bei Verwendung von Poly-2-oxazolidinonen keine Diolkomponente erforderlich ist, um eine Oberflächennachvernetzung zu erreichen. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 bzw. 90 min getrocknet.

30

35

40

45

Darstellung eines Bis-2-Oxazolidinons, Herstellbeispiel 1  
Reaktionsprodukt aus Resorcinoldiglycidylether und Phenylisocyanat

- 5 In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gas-  
einleitungsrohr werden 0,1 mol Resorcinol-diglycidylether (ABCR)  
mit 0,2 mol Phenylisocyanat (Aldrich) unter Stickstoffatmosphäre  
tropfenweise gemischt und bis zum Sieden des DMF (Aldrich) er-  
hitzt. Die Reaktionslösung wird noch 3 bis 4 Stunden unter Rück-  
10 fluß gerührt und anschließend abgekühlt. Das Produkt wird mit  
Methanol gefällt und aus DMF/Methanol umkristallisiert.

Man erhält in hoher Ausbeute eine braun-gelbe Verbindung mit  
einem Schmelzpunkt von 202°C. Das IR Spektrum zeigt die typische  
15 Bande für Oxazolidinone bei 1750 cm<sup>-1</sup>. Die Elementaranalyse er-  
gibt: C: 67,2 %, H: 5,3 %, N: 6,0 %

Darstellung eines Bis-2-Oxazolidinons, Herstellbeispiel 2  
Reaktionsprodukt aus Bisphenol-A-bisglycidylether und Phenyliso-  
20 cyanat

- In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gas-  
einleitungsrohr wird 0,1 mol Bisphenol-A-diglycidylether  
(Aldrich) mit 0,2 mol Phenylisocyanat unter Stickstoffatmosphäre  
25 tropfenweise gemischt und bis zum Sieden des DMF erhitzt. Die Re-  
aktionslösung wird noch 3-4 Stunden unter Rückfluß gerührt und  
anschließend abgekühlt. Das Produkt wird mit Methanol gefällt und  
aus Wasser/ Methanol (3:1) umkristallisiert. Man erhält in hoher  
Ausbeute eine braun-gelbe Verbindung mit einem Schmelzpunkt von  
30 131°C. Das IR Spektrum zeigt die typische Bande für Oxazolidinone  
bei 1760 cm<sup>-1</sup>. Die Elementaranalyse ergibt: C: 72,2 %, H:  
5,4 %, N: 5,0 %

Darstellung von Poly-2-oxazolidinon, Herstellbeispiel 3  
35

- In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gas-  
einleitungsrohr wird 0,1 mol Bisphenol-A-diglycidylether mit  
0,1 mol Hexamethylendiisocyanat unter Stickstoffatmosphäre  
tropfenweise gemischt und bis zum Sieden des DMF erhitzt. Die  
40 Reaktionslösung wird noch 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß gerührt  
und anschließend abgekühlt. Das Produkt wird mit Wasser gefällt  
und erneut in DMF gelöst und mit Wasser ausgefällt. Das Produkt  
läßt sich in Methanol und Methanol/Wasser Mischungen lösen. Es  
entsteht ein weißer Feststoff mit einem Schmelzbereich zwischen  
45 105 und 120°C und einem Staudingerindex in destilliertem Wasser  
 $\eta_{sp}/c$  von 0,024 l/g.



## 15

## Darstellung von Poly-2-oxazolidinon, Herstellbeispiel 4

- In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gas-einleitungsrohr wird 0,1 mol Butandiololdiglycylether =
- 5 1,4-Bis-(2,3epoxypropoxy)-butan mit 0,1 mol Hexamethylen-diisocyanat unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise gemischt und bis zum Sieden des DMF erhitzt. Die Reaktionslösung wird noch 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß gerührt und anschließend abgekühlt. Das Produkt wird mit Methanol gefällt und aus Wasser/Methanol
- 10 (3:1) umkristallisiert. Es ergibt sich eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die mit Methanol und Methanol/Wasser mischbar ist.

## Darstellung von Poly-2-oxazolidinon, Herstellbeispiel 5

- 15 In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gas-einleitungsrohr wird 0,1 mol Hexandiololdiglycylether = 1,4-Bis-(2,3epoxypropoxy)-hexan (ABCR) mit 0,1 mol Hexamethylen-diisocyanat unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise gemischt und bis zum Sieden des DMF erhitzt. Die Reaktionslösung wird noch 3
- 20 bis 4 Stunden unter Rückfluß gerührt und anschließend abgekühlt. Das Produkt wird mit Methanol gefällt und aus Wasser/Methanol (3:1) umkristallisiert. Es ergibt sich eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die mit Methanol und Methanol/Wasser mischbar ist.
- 25 Die anwendungstechnischen Daten der gemäß den Beispielen 1a, 1b - 7a, 7b hergestellten Polymere sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

- Trocknungstemperatur und -zeit beziehen sich hierbei auf die
- 30 Temperung des mit Oberflächennachvernetzungslösung besprühten Grundpolymers.

35

40

45

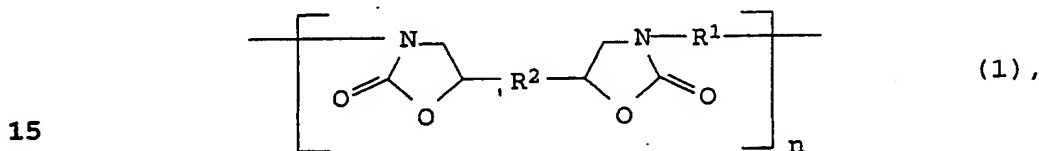
Tabelle

erfindungs- gemäße Beispiele	vernetzt mit Produkt aus Herstell- beispiel	Trocknungs- temperatur	Trocknungszeit	Katalysator/ Lösemittel	CRC [g/g]	AUL 0,3 psi [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]
Beispiel 1 - Grundpolymer		--	--	--	42	10	9
Beispiel 1a	1	170°C	60 min	kein Kat. - MeOH / H <sub>2</sub> O	35	36	21
Beispiel 1b	1	170°C	90 min	kein Kat. MeOH / H <sub>2</sub> O	32	34	27
Beispiel 2a	2	175°C	30 min	kein Kat. PG / H <sub>2</sub> O	35	35	27
Beispiel 2b	2	175°C	60 min	kein Kat. PG / H <sub>2</sub> O	34	33	25
Beispiel 3a	3	175°C	60 min	0,2 % H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> PG / H <sub>2</sub> O	32	35	25
Beispiel 3b	3	175°C	90 min	0,2 % H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> PG / H <sub>2</sub> O	33	36	26
Beispiel 4a	4	175°C	60 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> PG / H <sub>2</sub> O	34	34	24
Beispiel 4b	4	175°C	90 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> PG / H <sub>2</sub> O	32	35	25

erfindungs- gemäße Beispiele	vernetzt mit Produkt aus Herstell- beispiel	Trocknungs- temperatur	Trocknungszeit	Katalysator/ Lösemittel	CRC [g/g]	AUL 0,3 psi [g/g]	AUL 0,7 psi [g/g]
Beispiel 5a	5	175°C	60 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> PG / H <sub>2</sub> O	33	36	24
Beispiel 5b	5	175°C	90 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> PG / H <sub>2</sub> O	32	34	25
Beispiel 6a	2	175°C	60 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MeOH / H <sub>2</sub> O	32	29	20
Beispiel 6b	2	175°C	90 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MeOH / H <sub>2</sub> O	30	30	20
Beispiel 7a	5	175°C	60 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MeOH / H <sub>2</sub> O	32	31	21
Beispiel 7b	5	175°C	90 min	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> MeOH / H <sub>2</sub> O	31	30	19

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere mit einer Oberflächennachvernetzungslösung behandelt und während oder nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und getrocknet werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein Bis-2-Oxazolidinon oder ein Poly-2-Oxazolidinon, enthaltend Struktureinheiten der allgemeinen Formel 1



worin

- 20 R<sup>1</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylen, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkylen, Phenylen, Naphthylen, Anthracenylen, mit Kohlenwasserstoffen substituiertes Phenylen, Naphthylen oder Anthracenylen oder ein anderer substituiertes oder
- 25 unsubstituierter C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylenrest,

R<sup>2</sup> verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylen und

- 30 n eine ganze Zahl von 1 bis 50 bedeuten,

oder ein Gemisch von Bis-2-Oxazolidinonen und Poly-2-Oxazolidinonen gelöst in einem inerten Lösemittel enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserabsorbierende Polymer eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat ist, insbesondere eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat, die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein multifunktionaler ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Vernetzung ein Katalysator verwendet wird, der eine anorganische Säure, deren korrespondierendes Anhydrid, oder eine organische Säure oder deren korrespondierendes Anhydrid umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Säuren um Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure, Toluolsulfonsäure, sowie deren polymere Formen, Anhydride oder sauren Salze handelt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Lösemittel Wasser, ein Gemisch von Wasser mit in Wasser unbegrenzt löslichen organischen Lösemitteln oder ein Gemisch von Wasser mit einfachen oder mehrfachfunktionellen Alkoholen ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines Alkohol/Wasser-Gemischs der Alkoholgehalt dieser Lösung 10 - 90 Gew.-%, bevorzugt 30 - 70 Gew.-% beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächennachvernetzungslösung in einem Verhältnis von 1-20 Gew.-%, insbesondere 2,5-15 Gew.-% bezogen auf die Masse des Polymeren eingesetzt wird.
9. Flüssigkeitsabsorbierende Polymere, hergestellt nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Polymere in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
**PCT/EP 99/01188**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08F8/30 A61L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F A61L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 056 502 A (J. R. GROSS) 1 November 1977 see the whole document	1-10
Y	FR 1 455 783 A (J. T. BAKER CHEMICAL COMPANY) 3 January 1967 see page 4, column 2 - page 5, column 2, paragraph 1 see page 11	1-10
Y	EP 0 260 011 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 16 March 1988 see page 10, line 26 - line 45; claims 1-10	1-10
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**10 June 1999**

Date of mailing of the international search report

**22/06/1999**

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

**Permentier, W**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern      1st Application No  
PCT/EP 99/01188

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94 09043 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 28 April 1994 cited in the application see page 5, line 31 - page 6, line 25 see page 8, line 21 - page 12, line 13; claims 1-26	1-10
A	US 3 364 181 A (M. E. ELDER) 16 January 1968 see the whole document	1
A	GB 642 453 A (BECK KOLLER AND COMPANY) 6 September 1950 see page 2, line 23 - line 30; claims 1-4	1
A	US 4 123 419 A (H. L. HEISS) 31 October 1978 see column 5 - column 6; claims 1-9	1
A	US 3 758 629 A (B. P. THILL) 11 September 1973 see claims 1-4	1
A	US 3 448 063 A (D. S. BRESLOW) 3 June 1969 see claims 1-12	1
A	FR 2 525 121 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 21 October 1983 cited in the application see page 2, line 32 - page 3, line 27 see page 5, line 12 - page 6, line 19; claims 1-13	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01188

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4056502	A	01-11-1977	US 8494440 I	17-02-1976
FR 1455783	A	03-01-1967	BE 646999 A	23-10-1964
			BE 690806 A	07-06-1967
			FR 91549 E	18-10-1968
			FR 1443873 A	12-10-1966
			GB 1070582 A	
			NL 6402808 A	26-10-1964
			NL 6617022 A	21-06-1967
			US 3454622 A	08-07-1969
			BE 647000 A	23-10-1964
			BE 690805 A	07-06-1967
			DE 1495172 A	06-03-1969
			FR 92234 E	
			GB 1070581 A	
			NL 6402807 A	26-10-1964
			NL 6617021 A	21-06-1967
			US 3415901 A	10-12-1968
			US 3458527 A	29-07-1969
EP 260011	A	16-03-1988	AU 603604 B	22-11-1990
			AU 7816787 A	17-03-1988
			CA 1323370 A	19-10-1993
			DE 3789180 D	07-04-1994
			DE 3789180 T	06-10-1994
			ES 2061506 T	16-12-1994
			HK 100894 A	30-09-1994
			JP 2755295 B	20-05-1998
			JP 9263659 A	07-10-1997
			JP 2695794 B	14-01-1998
			JP 63093771 A	25-04-1988
			KR 9501037 B	08-02-1995
			US 5025052 A	18-06-1991
			US 5099026 A	24-03-1992
WO 9409043	A	28-04-1994	US 5447727 A	05-09-1995
			US 5385983 A	31-01-1995
			AU 5329994 A	09-05-1994
			EP 0664816 A	02-08-1995
			JP 8506363 T	09-07-1996
US 3364181	A	16-01-1968	NONE	
GB 642453	A		NONE	
US 4123419	A	31-10-1978	CA 1081894 A	15-07-1980
			EP 0000927 A	07-03-1979
US 3758629	A	11-09-1973	NONE	
US 3448063	A	03-06-1969	GB 1182526 A	25-02-1970
FR 2525121	A	21-10-1983	JP 1487551 C	23-03-1989
			JP 58180233 A	21-10-1983
			JP 62016135 B	10-04-1987
			DE 3314019 A	12-01-1984
			GB 2119384 A,B	16-11-1983
			US 4666983 A	19-05-1987



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktonzeichen

PCT/EP 99/01188

## A. KLASSTFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F8/30 A61L15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F A61L C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 056 502 A (J. R. GROSS) 1. November 1977 siehe das ganze Dokument	1-10
Y	FR 1 455 783 A (J. T. BAKER CHEMICAL COMPANY) 3. Januar 1967 siehe Seite 4, Spalte 2 - Seite 5, Spalte 2, Absatz 1 siehe Seite 11	1-10
Y	EP 0 260 011 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 16. März 1988 siehe Seite 10, Zeile 26 - Zeile 45; Ansprüche 1-10	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juni 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 99/01188

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 94 09043 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 28. April 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 31 - Seite 6, Zeile 25 siehe Seite 8, Zeile 21 - Seite 12, Zeile 13; Ansprüche 1-26 ----	1-10
A	US 3 364 181 A (M. E. ELDER) 16. Januar 1968 siehe das ganze Dokument ----	1
A	GB 642 453 A (BECK KOLLER AND COMPANY) 6. September 1950 siehe Seite 2, Zeile 23 - Zeile 30; Ansprüche 1-4 ----	1
A	US 4 123 419 A (H. L. HEISS) 31. Oktober 1978 siehe Spalte 5 - Spalte 6; Ansprüche 1-9 ----	1
A	US 3 758 629 A (B. P. THILL) 11. September 1973 siehe Ansprüche 1-4 ----	1
A	US 3 448 063 A (D. S. BRESLOW) 3. Juni 1969 siehe Ansprüche 1-12 ----	1
A	FR 2 525 121 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 21. Oktober 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 32 - Seite 3, Zeile 27 siehe Seite 5, Zeile 12 - Seite 6, Zeile 19; Ansprüche 1-13 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01188

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4056502 A	01-11-1977	US B494440 I	17-02-1976
FR 1455783 A	03-01-1967	BE 646999 A	23-10-1964
		BE 690806 A	07-06-1967
		FR 91549 E	18-10-1968
		FR 1443873 A	12-10-1966
		GB 1070582 A	
		NL 6402808 A	26-10-1964
		NL 6617022 A	21-06-1967
		US 3454622 A	08-07-1969
		BE 647000 A	23-10-1964
		BE 690805 A	07-06-1967
		DE 1495172 A	06-03-1969
		FR 92234 E	
		GB 1070581 A	
		NL 6402807 A	26-10-1964
		NL 6617021 A	21-06-1967
		US 3415901 A	10-12-1968
		US 3458527 A	29-07-1969
EP 250011 A	16-03-1988	AU 603604 B	22-11-1990
		AU 7816787 A	17-03-1988
		CA 1323370 A	19-10-1993
		DE 3789180 D	07-04-1994
		DE 3789180 T	06-10-1994
		ES 2061506 T	16-12-1994
		HK 100894 A	30-09-1994
		JP 2755295 B	20-05-1998
		JP 9263659 A	07-10-1997
		JP 2695794 B	14-01-1998
		JP 63093771 A	25-04-1988
		KR 9501037 B	08-02-1995
		US 5025052 A	18-06-1991
		US 5099026 A	24-03-1992
WO 9409043 A	28-04-1994	US 5447727 A	05-09-1995
		US 5385983 A	31-01-1995
		AU 5329994 A	09-05-1994
		EP 0664816 A	02-08-1995
		JP 8506363 T	09-07-1996
US 3364181 A	16-01-1968	KEINE	
GB 642453 A		KEINE	
US 4123419 A	31-10-1978	CA 1081894 A	15-07-1980
		EP 0000927 A	07-03-1979
US 3758629 A	11-09-1973	KEINE	
US 3448063 A	03-06-1969	GB 1182526 A	25-02-1970
FR 2525121 A	21-10-1983	JP 1487551 C	23-03-1989
		JP 58180233 A	21-10-1983
		JP 62016135 B	10-04-1987
		DE 3314019 A	12-01-1984
		GB 2119384 A, B	16-11-1983
		US 4666983 A	19-05-1987